

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 201 031**  
**A2**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 86105902.0

Int. Cl.: **C 07 C 69/653, C 07 C 125/065,**  
**A 61 K 6/08**

Anmeldetag: 29.04.86

Priorität: 07.05.85 DE 3516256

Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.11.86  
Patentblatt 86/46

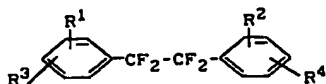
Erfinder: **Reiners, Jürgen, Dr., Carl-Rumpff-Strasse 57,**  
**D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Erfinder: **Winkel, Jens, Dr., Hahnenweg 6,**  
**D-5000 Koeln 80 (DE)**  
Erfinder: **Klauke, Erich, Dr., Eichendorffweg 8,**  
**D-5068 Odenthal (DE)**  
Erfinder: **Söling, Carlhans, Dr.,**  
**Carl-Leverkus-Strasse 10, D-5068 Odenthal (DE)**  
Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr., Wolfskaul 4,**  
**D-5000 Koeln 80 (DE)**

Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI NL**

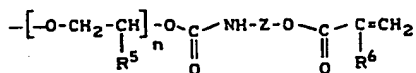
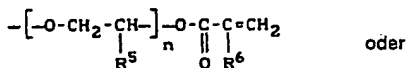
(Meth)-Acrylsäureester und Ihre Verwendung.

Die neuen (Meth)-Acrylsäureester der Formel

bis 4 bedeutet, können in Dentalmaterialien verwendet werden:



In der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für die Gruppe



stehen wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff oder Methyl bedeuten, Z eine geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylkette bedeutet und n Werte von 1

EP 0 201 031 A2

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung Mn/AB

10

(Meth)-Acrylsäureester und ihre Verwendung

15 Die Erfindung betrifft neue fluorhaltige Acrylsäure- und  
Methacrylsäureester, im folgenden (Meth)-Acrylsäureester  
genannt, und ihre Herstellung. Die neuen Verbindungen kön-  
nen als Monomere für die Anwendung im Dentalbereich einge-  
setzt werden.

20

Fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate wie 1,1,1,3,3,3-Hexa-  
fluor-2-Phenyl-2-acryloxy-propan sind aus Org. Coat.

Plast. Chem. 42, 204-207, (1980) bekannt. Ähnlich aufge-  
baute (Meth)acrylsäureester, wie 1,3-Bis-(2-(meth)acryl-

25 oxy-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropyl-2)-5-perfluoralkyl-ben-  
zol und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet werden in der  
US 4.356.296 beschrieben. Durch die Trifluormethylgruppen  
werden die Carbinole acidifiziert und die daraus herge-  
stellten Carbinolester zeichnen sich durch eine vermin-  
30 derte Hydrolysenbeständigkeit aus. Dadurch ist ihre Ver-  
wendbarkeit als Dentalmonomere eingeschränkt.

Weiterhin ist die Verwendung von 1,1,5-Trihydro-octa-  
fluoro-pentyl-methacrylat in Zahnfüllmassen in J. Dent.

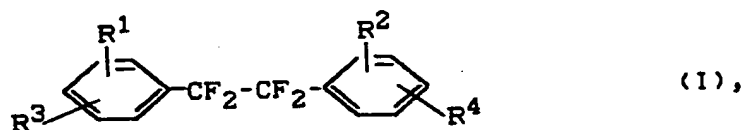
35 Res. 58, 1181 - 1186 (1979) beschrieben.

Le A 23 769 - Ausland

5 Monomere dieses Typs liefern Dentalmaterialien mit unzureichenden mechanischen Eigenschaften.

Es wurden neue (Meth)-Acrylsäureester der Formel

10



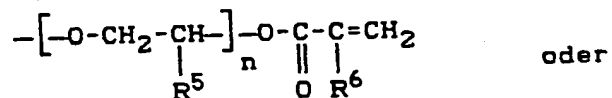
15 in der

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und

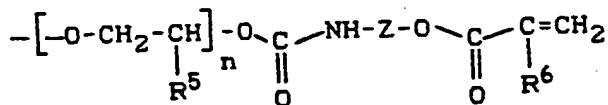
20 Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest bedeuten und

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und für die Gruppe

25



30



stehen, wobei

35

5  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und ein

Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,

10 Z eine geradkettige oder verzweigte  $C_2$ - bis  $C_8$ -  
Alkylenkette bedeutet und

n Werte von 1 bis 4 bedeutet,

gefunden.

15

Die neuen (Meth)-Acrylsäureester sind farblos, schwerflüchtig und ergeben nach Polymerisation transparente Kunststoffe.

20 Sie lassen sich besonders gut in Abdichtungsmitteln, Klebstoffen und Dentalmaterialien, wie Zahnfüllmassen und Beschichtungsmitteln, verwenden. Die so erhaltenen Materialien zeichnen sich durch eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber physikalischer und chemischer Beanspruchung aus.  
25 Besonders hervorzuheben sind die günstigen Oberflächeneigenschaften und geringe Wasseraufnahme der mit den neuen (Meth)-Acrylsäureestern erhaltenen Polymerisate.

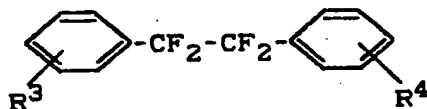
30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Substituenten im allgemeinen folgende Bedeutung haben.

Ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest bedeutet im allgemeinen ein geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest. Beispielsweise seien Methyl, Ethyl, Propyl, iso- Propyl,  
35 Butyl und iso-Butyl genannt. Bevorzugt wird der Methylrest.

5 Ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylenkette bedeutet im allgemeinen eine  
geradkettige oder verzweigte zweibindige Kohlenwasser-  
stoffkette. Beispielsweise seien Ethylen, Propylen, iso-  
Propylen, Butylen, iso-Butylen, Pentylen, iso-Pentylen,  
Hexylen, iso-Hexylen, Heptylen, iso-Heptylen, Octylen und  
10 iso-Octylen genannt.

Bevorzugte (Meth)-Acrylsäureester sind Verbindungen der  
Formel

15



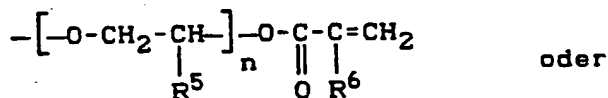
II

20

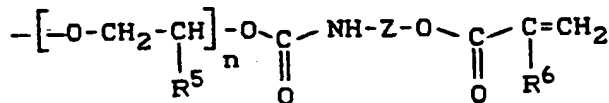
in der

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für die  
Gruppen

25



30



stehen, wobei

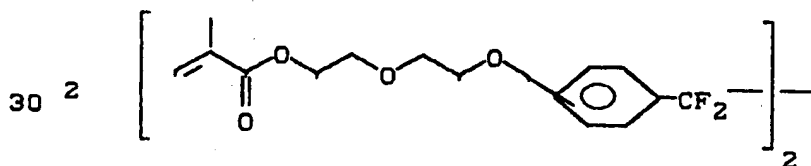
35

Z eine geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylenkette bedeutet und

n Werte von 1 bis 4 bedeutet,

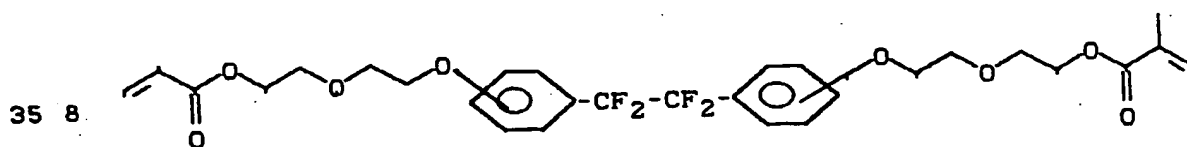
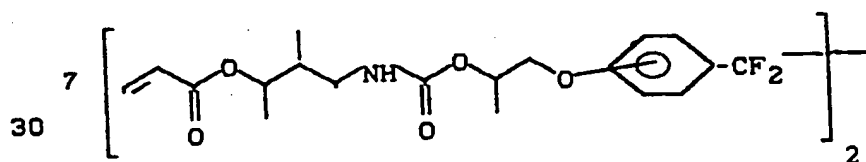
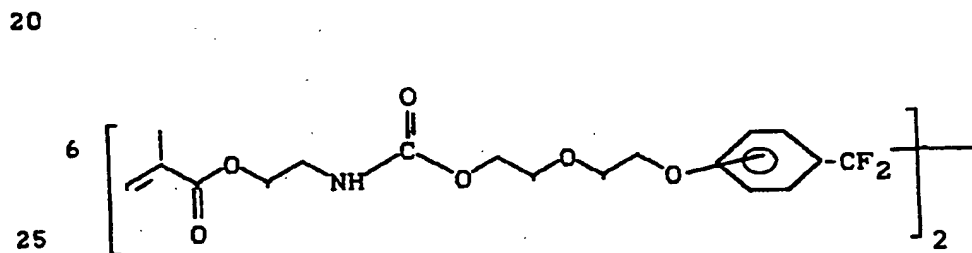
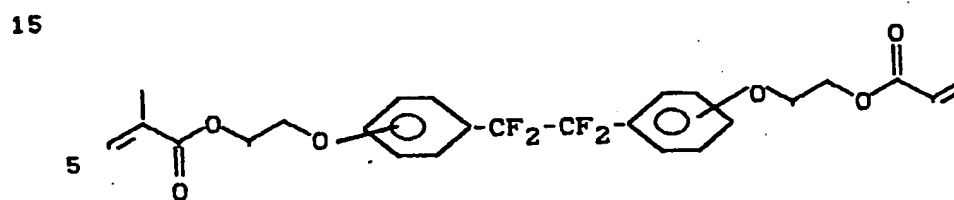
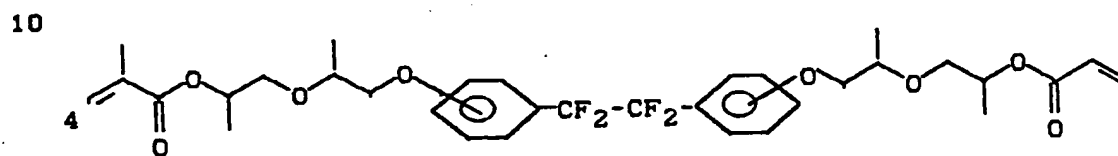
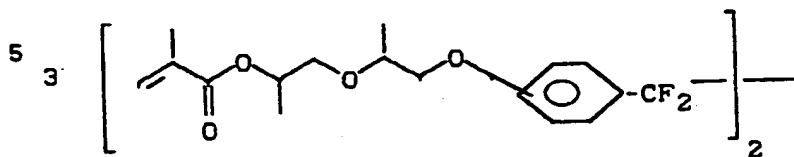
Beispielsweise seien die folgenden (Meth)-Acrylsäureester genannt:

Tabelle 1



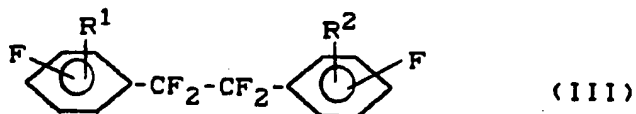
Le A 23 769





5 Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen  
(Meth)-Acryl-säureester gefunden. Das Herstellungsver-  
fahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,2-Bis-  
(fluorphenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan der Formel

10

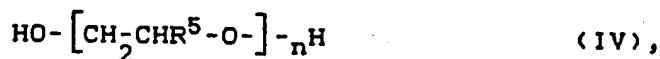


15 in der

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,  
Chlor, Fluor oder einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest  
bedeuten,

20

mit  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-Verbindungen der Formel



25

in der

n Werte von 1 bis 4 und

30

$R^5$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

in Gegenwart einer starken Base verethert und das  
Reaktionsprodukt mit (Meth)acrylsäure und/oder seinen  
35 reaktiven Derivaten verestert oder mit Isocyanatoalkyl-  
(meth)-acrylaten umgesetzt.

5 Verbindungen der Formel III sind beispielsweise gemäß L.M. Yagupolskii, V.I. Troitskaya, Zh. Obshch. Khim. 35, (9), 1620 (1965) bzw. J. Gen. Chem. U.S.S.R. 35, 1616 bis 1623 (1965) zugänglich.

10  $\alpha, \omega$ -Dihydroxyverbindungen können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol sein.

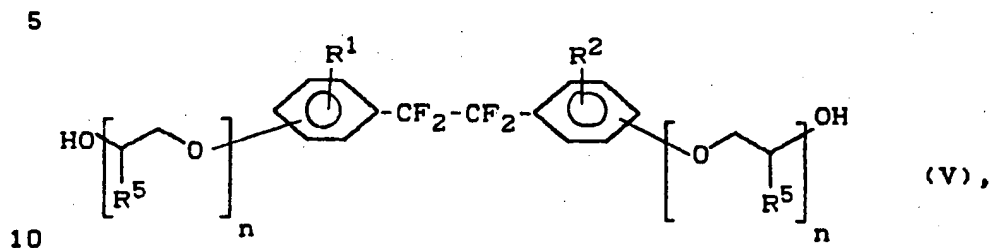
Reaktive Derivate der (Meth)-acrylsäure sind beispielsweise  
15 weise die Säurehalogenide, bevorzugt die Chloride und Ester, bevorzugt Ester niederer Alkohole.

Die Oxyalkylierung der Verbindungen III mit den oben beschriebenen  $\alpha, \omega$ -Dihydroxyverbindungen wird in Gegenwart  
20 starker Basen im Temperaturbereich von 50 bis 180°C, bevorzugt 100 bis 160°C, durchgeführt.

Starke Basen können erfindungsgemäß einen  $PK_B$ -Wert von kleiner als 3, bevorzugt kleiner als 2, insbesondere  
25 bevorzugt kleiner als 0, haben. Beispielsweise seien Kalium-tert.-butylat, Natrium- und Kaliumisopropylat genannt.

Die Produkte werden beispielsweise isoliert, indem man die Reaktionsmischung auf Eiswasser gibt und die ausgefallenen  
30 Kristalle absaugt oder bei flüssigen Produkten mit einem wasserunlöslichen Lösungsmittel extrahiert.

Die durch die Oxyalkylierung erhaltenen Zwischenprodukte haben die allgemeine Formel  
35



in der

15  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben erwähnte Bedeutung haben,

$\text{R}^5$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe und

$n$  Werte von 1 bis 4 bedeutet.

20

Die Anzahl der angelagerten Oxyalkylen-Einheiten ( $n$ ) ist in weiten Grenzen variabel.

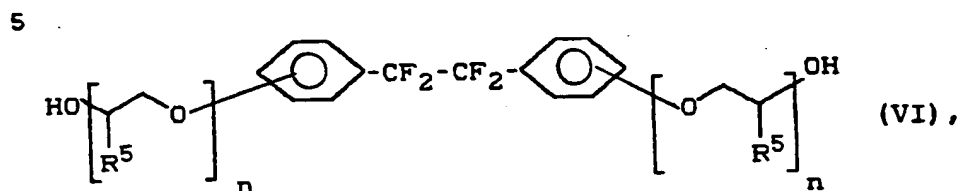
Bevorzugt kann  $n$  die Werte 1 oder 2 annehmen.

25

Als besonders vorteilhaft erweisen sich Hydroxylverbindungen der Formel

30

35



10

in der

15  $n$  Werte von 1 bis 4 annimmt und

$R^4$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet.

Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäureester (I) werden aus  
den Hydroxylverbindungen der Formel (V) durch Veresterung  
20 beziehungsweise durch Umsetzung mit Isocyanatoalkyl(meth)-  
acrylaten erhalten.

Zur Veresterung können (Meth)-Acrylsäure, (Meth)acryl-  
säurechlorid, (Meth)-Acrylsäureanhydrid oder (Meth)Acryl-  
25 säureester niedriger Alkohole eingesetzt werden. Die Ver-  
esterung erfolgt vorzugsweise mit (Meth)Acrylsäure in An-  
wesenheit eines sauren Katalysators, zum Beispiel p-To-  
luolsulfonsäure, Schwefelsäure oder Ionenaustauschern in  
der  $H^+$ -Form in einem Lösungsmittel, das mit Wasser nicht  
30 mischbar ist, zum Beispiel Toluol, Chloroform, Xylol usw.

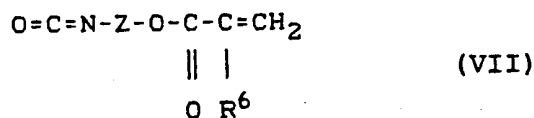
35

5 Die Veresterung kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Die Hydroxylverbindung und ein Überschuß von (Meth)-Acrylsäure werden in einem Lösungsmittel suspendiert oder  
 10 gelöst und mit dem sauren Katalysator sowie einem Polymerisations-Inhibitor versetzt. Das während der Veresterung gebildete Wasser wird durch azeotrope Destillation aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Reaktion wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 50°C bis etwa  
 15 120°C (Siedepunkt des azeotropen Gemisches etwa 100°C) durchgeführt.

Geeignete Polymerisations-Inhibitoren sind beispielsweise 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methyl-phenol, Methylenblau und Hydrochinon in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%. Nach beendeter Veresterung wird nicht umgesetzte (Meth)-Acrylsäure durch Extraktion mit einer basischen wäßrigen Lösung entfernt. Der Inhibitor wird beispielsweise durch  
 20 Zusatz von Adsorbentien abgetrennt. Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte werden durch Abdestillieren der Lösungsmittel isoliert.

Zur Umsetzung der Hydroxylverbindungen gemäß Formel V mit Isocyanatoalkyl-(Meth)-Acrylaten eignen sich vorzugsweise  
 30 Isocyanate der Formel :



35

5 wobei

Z eine geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alky-  
lenkette und

10 R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten.  
Geeignete Isocyanatoalkyl(meth)acrylate sind 2-Iso-  
cyanatoethylmethacrylat, 2-Isocyanatopropylmeth-  
acrylat und 1,2-Dimethyl-3-isocyanatopropylacrylat.

15 Die Umsetzung zum Urethan erfolgt vorzugsweise unter Was-  
serausschluß in einem inerten Lösungsmittel. Beispiele für  
geeignete Lösungsmittel sind: Chloroform, Tetrahydrofuran,  
Dioxan, Methylenchlorid, Toluol und Acetonitril. Bevorzug-  
te Lösungsmittel sind Chloroform, Tetrahydrofuran und Ace-  
20 tonitril.

Die Umsetzung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von  
20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt. Zur  
Beschleunigung der Umsetzung werden vorzugsweise zinnhal-  
25 tige Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat oder Zinn(II)-  
octoat verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind  
Verbindungen mit tert. Aminogruppen und Titanverbindungen.  
Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von  
0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%,  
30 bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, eingesetzt.

Die Umsetzung zum Urethan wird im allgemeinen in Gegenwart  
von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eines Polymerisations-Inhibitors,  
beispielsweise 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol bei  
35

5 Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch möglich, das  
erfindungsgemäße Verfahren bei einem Unter- oder Überdruck  
durchzuführen.

Die Reaktion kann beispielsweise wie folgt durchgeführt  
10 werden:

Ein Isocyanatoalkyl(meth)acrylat (VII) und eine Hydroxyl-  
verbindung (V) werden in dem Lösungsmittel gelöst oder  
suspendiert und unter Rühren mit dem Katalysator versetzt.  
15

Nach Zugabe des Polymerisations-Inhibitors wird die Reak-  
tionslösung auf eine Temperatur zwischen 20 und 100°C  
erwärmt.

20 Der zeitliche Verlauf der Umsetzung kann beispielsweise  
durch Messung der IR-Spektren verfolgt werden. Nach voll-  
ständiger Umsetzung der Isocyanatgruppen werden die Reak-  
tionsprodukte durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert.  
Eine vorherige Reinigung mit Hilfe von Adsorbentien,  
25 beispielsweise Aktivkohle, Bleicherde, Kieselgel oder  
Aluminiumoxid ist möglich.

Für die Anwendung als Monomere für Zahnfüllmassen oder  
Beschichtungsmittel (Zahnlacke) im Dentalbereich können  
30 die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester der Formel  
I mit an sich bekannten Monomeren gemischt werden, um  
beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck anzu-  
passen. Viskositäten im Bereich von 60 bis 10000 mPas sind  
dabei bevorzugt. Dies ist dadurch erreichbar, daß man den  
35



5 erfindungsgemäßen Monomeren gegebenenfalls ein Comonomer  
niedrigerer Viskosität als Reaktivverdünner zumischt. Die  
erfindungsgemäßen Verbindungen werden in der Mischung mit  
Comonomeren mit einem Anteil von ca. 30 bis ca. 90 Gew.-%  
eingesetzt, wobei ein Anteil von 50 bis 90 Gew.-%  
10 besonders bevorzugt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es ebenfalls  
möglich, Mischungen verschiedener erfindungsgemäßer  
(Meth)-Acrylsäureester einzusetzen.

15

Es ist auch möglich, Monomermischungen einzusetzen, die  
mehrere Comonomere als Reaktivverdünner enthalten.

Beispielsweise seien die folgenden Comonomere genannt:  
20

Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimeth-  
acrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldi-  
methacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, (Meth)acryl-  
säureester ethoxylierter oder propoxylierter hydroxyl-  
25 gruppenhaltiger Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-Derivate (vgl.  
DE-OS 2 931 925 und 2 931 926). Insbesondere werden  
Comonomere bevorzugt, die bei 13 mbar einen Siedepunkt  
über 100°C besitzen.

30 Die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester lassen sich,  
gegebenenfalls in Mischung mit dem genannten Monomeren,  
mit an sich bekannten Methoden aushärten (G. M. Brauer,  
H. Argentar, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 212, S 359-371  
(1983)). Für die sogenannte Redoxpolymerisation ist ein  
35 System aus einer peroxidischen Verbindung und einem

5 Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer  
aromatischer Amine, geeignet, wobei die peroxidhaltige und  
aminhaltige Monomermischung bis zur Verwendung getrennt  
gelagert werden müssen, um eine vorzeitige Polymerisation  
zu verhindern.

10

Beispiele für geeignete Peroxide sind:

Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Di-Chlorbenzoylper-  
oxid.

15

Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise  
N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin,  
Bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und das in der  
DE-PS 2 759 239 beschriebene N-Methyl-N(2-Methylcarbamoyl-  
20 oxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.

Die Konzentration des Peroxids bzw. des Amins werden  
vorteilhaft so gewählt, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevor-  
zugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung  
25 betragen.

Die erfindungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrah-  
lung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise  
im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymeri-  
30 sation gebracht werden.

Es handelt sich dabei um ein Einkomponentensystem. Der  
Vorteil gegenüber redoxhärtenden Zweikomponentensystemen  
besteht darin, daß die Aushärtung der Monomermischung  
35

5

nicht durch Inhomogenitäten beeinträchtigt wird, die beim Redoxsystem durch unzureichende Durchmischung der beiden Komponenten verursacht werden können.

10

Als Initiatoren für die photoinitiierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzil, Benzildimethylketal, Benzoimonoalkylether, Benzophenon, p-Methoxybenzophenon, Fluorenon, Thioxanthon, Phenanthrenchinon und 2,3-Bornandion (Campherchinon), gegebenenfalls in Gegenwart von

15

synergistisch wirkenden Photoaktivatoren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanolamin, 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäurebisallylamid. Die Durchführung des Photopolymerisationsverfahrens ist beispielsweise in der DE-PS 3 135 115 beschrieben.

20

Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureestern an sich für diesen Einsatzzweck bekannte Lichtschutzmittel und Polymerisations-Inhibitoren zugesetzt werden.

25

Das Lichtschutzmittel und der Polymerisations-Inhibitor werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomermischung eingesetzt. Die Monomermischungen können

30

ohne Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel (Zahnlacke) eingesetzt werden.

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhaltenen Monomermischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um

35

5 einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomer-  
mischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis  
10000 mPas besitzen, besonders vorteilhaft. Den die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Mono-  
10 mermischungen können vorzugsweise anorganische Füllstoffe  
zugemischt werden. Beispielsweise seien Bergkristall,  
Quarzit, Kristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure,  
Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan  
und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-OS 23 47 591)  
15 genannt.

Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des  
Verbundes zur Polymermatrix des Polymethacrylats vorzugs-  
weise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftver-  
mittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit  
20 Organosiliciumverbindungen erreicht werden (Plueddemann,  
Progress in Organic coatings, 11, 297 bis 308 (1983)).  
Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan  
eingesetzt.

25 Die Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen  
weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser  
von 0,01 bis 100 µm, vorzugsweise von 0,05 bis 50 µm auf,  
besonders bevorzugt 0,05 bis 5 µm. Es kann auch vorteil-  
haft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen,  
30 die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser  
besitzen.

35

5 Der Anteil der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester  
in den Füllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%,  
bezogen auf die Füllmasse.

10 Der Füllstoffanteil in den Zahnfüllmassen beträgt im all-  
gemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Kompo-  
nenten unter Verwendung von an sich bekannten Knet-  
15 maschinen verarbeitet.

20

25

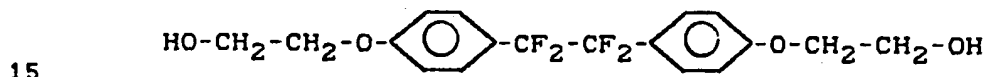
30

35

5 Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

- 10 A) Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-  
1,1,2,2-tetrafluorethan



700 ml Ethylenglykol und 65 g 1,2-Bis(4-Fluorphenyl)-  
1,1,2,2-tetrafluorethan\* werden in einem Rührkolben  
20 auf 110°C erhitzt. Man gibt 57 g Kalium-tert.-butylat  
portionsweise zu und rührt anschließend 7 Stunden bei  
150°C. Der Ansatz wird abgekühlt, auf 4 l Eiswasser  
gegossen und mit einem Homogenisator (Ultraturax)  
durchmischt. Die ausgefallenen Kristalle werden abge-  
25 saugt, nochmal mit 2 l Wasser verrührt, wieder abge-  
saugt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

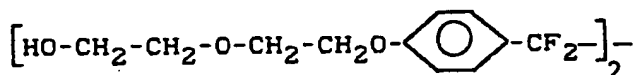
Ausbeute: 39 g

Schmelzpunkt: 124-127°C

30 Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beweist die oben angegebene  
Struktur.

- B) Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)-  
35 phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

5



10

15

20

25

700 ml Diethylenglykol und 65 g 1,2-Bis(4-Fluor-phenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan\* werden in einem Rührkolben auf 130°C erhitzt und 57 g Kalium-tert.-butylat portionsweise zugegeben. Anschließend wird auf 150°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Ansatz wird abgekühlt, auf 4 l Eiswasser gegeben und mit einem Homogenisator (Ultraturax) durchmischt, bis Kristalle ausfallen. Der Niederschlag wird abgesaugt, nochmal mit 3 l Wasser verrührt, mit Salzsäure saugestellt, wieder abgesaugt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 70 g

Schmelzpunkt: 94-95°C

Das integrierte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum betätigt die oben angegebene Struktur

\* Chem. Abstr. Reg. NO [4100-99-6]

# Beispiel 2 (4,4'-Isomer der Verbindung 1 aus Tabelle 1)

Herstellung von

1,2-Bis-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy)-phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

37,4 g (0,1 mol) 1,2-Bis[4-(2-Hydroxy-ethoxy)phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan  
25,8 g (0,3 mol) Methacrylsäure  
1 g p-Toluolsulfonsäure und  
0,3 g Methylenblau

5 werden in 100 ml Toluol suspendiert. Bei 110°C wird durch  
azeotrope Destillation das Wasser ausgekreist, wobei durch  
die Suspension Luft geleitet wurde. Nach beendeter Wasser-  
abscheidung wird mit Bleicherde ausgerührt, abgesaugt und  
das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung extra-  
10 hiert. Die organische Phase wird mit Zellstoffmehl ver-  
rührt und abgesaugt. Anschließend wird mit Natrium-  
chlorid-Lösung neutral gewaschen. Die organische Phase  
wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom  
Lösungsmittel befreit.

15

Ausbeute: 39,3 g (77 %)

Schmelzpunkt: 84 bis 85°C

GC-Analyse: 97 %

20 Beispiel 3 (4,4'-Isomer der Verbindung 2 aus Tabelle 1)

Herstellung von 1,2-Bis-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy-  
ethoxy)phenyl]1,1,2,2-tetrafluorethan

25 46,2 g (0,1 mol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxy-ethoxyethoxy)-  
phenyl]1,1,2,2-tetrafluorethan

25,8 g (0,3 mol) Methacrylsäure

1 g p-Toluolsulfonsäure und

0,3 g Methylenblau werden in

30 150 ml Toluol suspendiert.

Unter Einleiten von Luft wird während 24 Stunden das Reak-  
tionswasser kontinuierlich ausgekreist. Nach beendeter Re-  
aktion wird mit Bleicherde ausgerührt, abgesaugt und das

35



5 Filtrat mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert.  
Die organische Phase wird mit Zellstoffmehl verrührt und  
abgesaugt. Anschließend wird mit Natriumchlorid-Lösung  
neutral gewaschen. Die Toluolphase wird über Natriumsulfat  
getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

10

Ausbeute: 53,5 g (89,5 %)

Schmelzpunkt: 64 bis 66°C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 1,95 (-CH<sub>3</sub>, 6H), 4,5 - 3,7 (-CH<sub>2</sub>-,  
16H), 5,5 - 5,65 und 6,2 - 6,05  
15 (=CH<sub>2</sub>, 4H), 6,75 - 7,5 (1,4-di-  
substituierter Phenylrest, 8H)

Beispiel 4 (4,4'-Isomer der Verbindung 6 aus Tabelle 1)

20 Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Methacryloyloxyethyl-  
carbamoyloxy-ethoxyethoxy)phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

4,62 g (10 mmol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)-  
phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in

25 30 ml Chloroform gelöst.

0,03 g Zinn(II)octoat und 0,003 g 2,6-Di-tert.-Butyl-  
4-methylphenol werden zugegeben. Langsam werden 3,1 g  
(20 mmol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat bei Raumtemperatur  
30 zugetropft. Nach beendeter Zugabe des Isocyanats wird die  
Reaktionsmischung bei 50°C gerührt, bis die IR-Absorption  
der NCO-Bande bei 2200 cm<sup>-1</sup> verschwunden ist (etwa 5 Stun-  
den Reaktionszeit). Das Produkt wird durch Entfernen des

35

- 5 Lösungsmittels im Vakuum isoliert. Das Urethan ist eine farblose, viskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter 10°C nach mehreren Tagen kristallin wird.

Ausbeute: 7,6 g (98,4 %)

- 10 Die erwartete Struktur wurde durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt.

Beispiel 5 (4,4'-Isomer der Verbindung 8 aus Tabelle 1)

- 15 Herstellung von 1,2-[4-(2-Methacryloyloxyethoxyethoxy)-4'-(2-acryloyloxy-ethoxyethoxy)]-diphenyl-1,1,2,2-tetrafluor-ethan

- 20 46,2 g (0,1 mol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)-phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan  
12,9 g (0,15 mol) Methacrylsäure  
10,8 g (0,15 mol) Acrylsäure  
1 g p-Toluolsulfonsäure und  
0,3 g Methylenblau

25

werden in 250 ml Toluol suspendiert und 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

- 30 Die Reaktion und die Aufarbeitung werden analog zu Beispiel 3 geführt. Das Monomer ist nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels eine farblose, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 51,7 g

35

Le A 23 769

5 Anwendungsbeispiele:

Beispiel 6

Herstellung von Beschichtungs-Lösungen

10

a) redoxhärtendes System

In einer Lösung aus dem in Beispiel 5 genannten Monomer  
(80 Gew.-Teile) und Triethylenglykoldimethacrylat  
15 (20 Gew.-Teile) werden 2,00 Gew.-% Di-Benzoylperoxid  
und 0,04 Gew.-% 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol gelöst.

In einer zweiten, kein Peroxid enthaltenden, sonst aber  
gleich zusammengesetzten Mischung werden 2,2 Gew.-%  
20 N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxy-propyl)-3,5-dimethyl-  
anilin gelöst.

Eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden zuvor  
beschriebenen Lösungen härtet in 2 bis 3 Minuten aus.

25

b) lichthärtendes System

In einer Monomermischung aus 80 Gew.-Teilen Monomer aus  
Beispiel 5 und 20 Gew.-Teilen Triethylenglykoldimeth-  
30 acrylat werden 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzol-  
sulfonsäure-bis-allylamid, 0,125 Gew.-% Benzildimethyl-  
ketal, 0,2 Gew.-% Bicyclo[2,2,1]-1,7,7-trimethyl-heptan-  
2,3-dion (2,3-Bornandion) und 0,04 Gew.-% 2,6-Di-  
tert.-Butyl-4-methylphenol gelöst.

35

- 5 Beim Belichten mit einer Dentallampe härtet die Flüssigkeit aus (Belichtungszeit 40 Sekunden).

Beispiel 7

- 10 Beispiel 6 wurde unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 4 wiederholt.

Die ausgehärteten Beschichtungslösungen aus Beispielen 6 und 7 sind transparent und weisen eine hohe Härte auf.

15

Beispiel 8

Herstellung einer redoxhärtenden Dentalmasse

- 20 Aminpaste: In einer Monomer-Mischung von 80 Gewichtsteilen der erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 5 und 20 Gewichtsteilen Triethylglykoldimethacrylat werden 2,2 Gew.-%  
25 N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin und 0,04 Gew.-% des Polymerisations-Inhibitors aus Beispiel 6 gelöst.  
5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert  
30 wurde, zu einer Paste verarbeitet.

35

5 Peroxid-  
paste:

10 In einer Mischung von 80 Gewichtsteilen der  
erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 5  
und 20 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimeth-  
acrylat werden 2,0 Gew.-% Dibenzoylperoxid  
gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g  
einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mitt-  
leren Teilchendurchmesser von 4 µm, die mit 3-Metha-  
cryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurde, zu  
einer Paste verarbeitet.

15

Eine Mischung von gleichen Teilen Aminpaste und Peroxid-  
paste härtet innerhalb von 2 bis 3 Minuten aus.

20 Beispiel 9

Herstellung eines lichthärtenden Zahnfüllungsmaterials

25 In einer Mischung aus 80 Gewichtsteilen Monomer aus Bei-  
spiel 5 und 20 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimeth-  
acrylat werden 0,2 Gew.-% 2,3-Bornandion, 0,125 Gew.-%  
Benzildimethylketal, 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylamino-  
benzolsulfonsäure-bis-allylamid und 0,04 Gew.-% 2,6-Di-  
tert.-Butyl-4-Methylphenol gelöst.

30 5 g dieser Lösung werden mit 15 g des in Beispiel 8 be-  
schriebenen Füllstoffs zu einer Paste verarbeitet (75 %  
Füllstoffgehalt).

35 Die Aushärtung erfolgt durch Belichtung mit einer Dental-  
lampe. Bei einer Belichtungszeit von 40 Sekunden beträgt  
die Aushärtungstiefe 6,1 mm.

Le A 23 769

5 Beispiel 10

Beispiel 9 wurde unter Verwendung von Verbindung aus  
Beispiel 4 wiederholt.

10 Beispiel 11

Messung von Festkörperoberflächenspannungen

15 An dem ausgehärteten Beschichtungsmittel aus dem Beispiel  
6 wurden Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt.  
Mittels eines Video- Systems wurde das dynamische Benet-  
zungsverhalten von Flüssigkeiten auf den Festkörperober-  
flächen bestimmt. Die Oberflächenspannungen wurden aus den  
Anfangsrandwinkeln von 5 Prüfflüssigkeiten berechnet. Die  
20 Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

25

30

35

Tabelle 2

## Messung der Festkörperoberflächen Spannungen

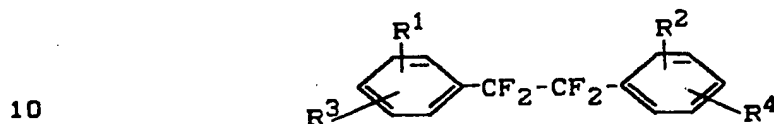
Monomer	Verhältnis Monomer zu TEGDMA A)	Gesamt [mN/m]	unpolarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [%]
Verbindung 8	80:20	37,3	31,3	6,0	16,1
Vergleich B)	70:30	42,2	28,7	13,5	32,0

A) TEGDMA = Triethylenglykoldimethacrylat

B) Bisphenol A-diglycidyl-dimethacrylat (Bis-GMA) /TEGDMA

5 Patentansprüche:

1. (Meth)-Acrylsäureester der Formel

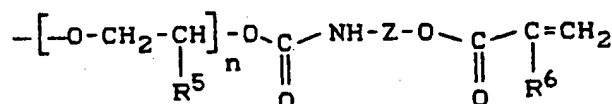
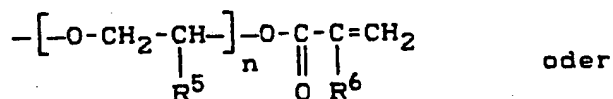


in der

15  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen  $C_1$ -  
bis  $C_4$ -Alkylrest bedeuten und

20  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und für die  
Gruppe

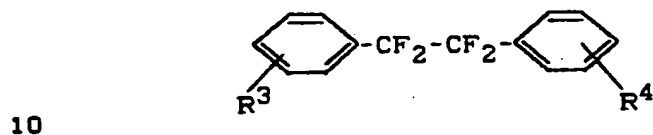


stehen, wobei

30  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und ein  
Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,  
Z eine geradkettige oder verzweigte  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alky-  
lenkette bedeutet und  
35 n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

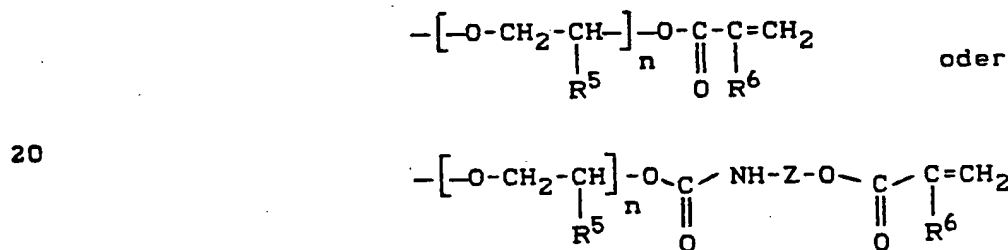


5 2. (Meth)-Acrylsäureester nach Anspruch 1 der Formel



in der

15  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und für die Gruppen



25 stehen, wobei

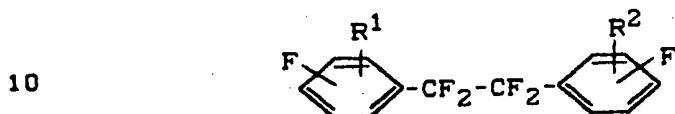
$R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,

30 Z eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylenkette bedeutet und

n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

35

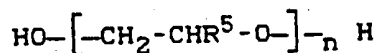
- 5 3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-Acrylsäureestern  
dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,2-Bis-  
(fluorphenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan der Formel



in der  
15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und  
Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten,

mit α,ω-Dihydroxy-Verbindungen der Formel

20

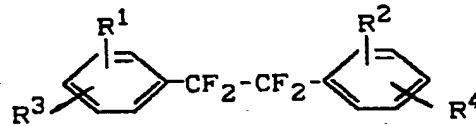


25 in der  
R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet und  
n Werte von 1 bis 4 bedeutet,  
verethert und das Reaktionsprodukt mit (Meth)-Acryl-  
säure und/oder seinen reaktiven Derivaten verestert  
30 oder mit Isocyanatoalkyl(meth)-acrylaten umgesetzt.

4. Polymerisat aus (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

35

5



in der

10

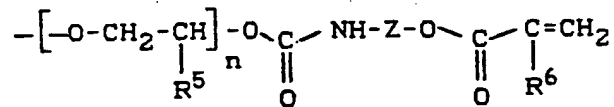
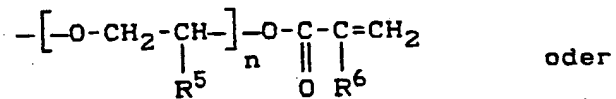
$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen  $C_1$ -  
bis  $C_4$ -Alkylrest bedeuten und

15

$R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und für die  
Gruppe

20



25

stehen, wobei

$R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind,

30

Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

Z

eine geradkettige oder verzweigte  $C_2$ - bis  
 $C_8$ - Alkylenkette bedeutet und

35

n

Werte von 1 bis 4 bedeutet.

5

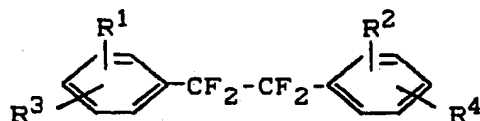
5. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern nach Anspruch 1 im Dentalbereich.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)-Acrylsäureester in Zahnfüllmassen eingesetzt werden.

7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)-Acrylsäureester in Beschichtungsmitteln für Zähne eingesetzt werden.

8. Zahnfüllmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie (Meth)-Acrylsäureester der Formel

20



in der

25

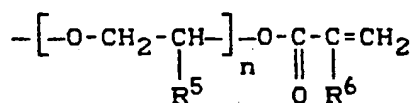
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten und

30

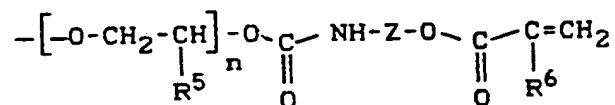
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für die Gruppe

35



oder

5



10

stehen,

wobei

$R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind,

15

Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

Z

eine geradkettige oder verzweigte  $C_2$ - bis  $C_8$ - Alkylenkette bedeutet und

n

Werte von 1 bis 4 bedeutet,

20

enthalten.

25

30

35

